

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-184195

[ST.10/C]:

[JP 2002-184195]

出 願 人

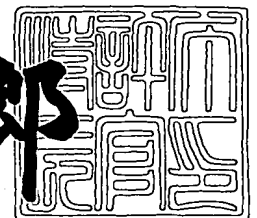
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031043

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ2002-174

【提出日】 平成14年 6月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/84

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 直江 康司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083116

【弁理士】

【氏名又は名称】 松浦 憲三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012678

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9801416

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法において、

前記磁性塗料は、前記強磁性粉末と溶剤とからなる液 A と、前記結合剤の溶液 B とを含み、

前記液 A と前記溶液 B とを薄層旋回型高速攪拌装置により混合し、その後に分散処理がなされることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は磁気記録媒体の製造方法に係り、特に、低ノイズかつ高密度の塗布型磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録媒体の高密度化には、テープ状の媒体では、一般的には、テープ長を長くして（テープ厚さを薄くして）体積記録密度を上げる手法や、トラック幅を狭めて面積記録密度を上げる手法が、多くのシステムで使われてきた。

【0003】

その結果、テープ厚さが薄くなるに伴い、テープのエッジ強度不足が問題になっており、従来品より高強度で、高価な材質の支持体を使わざるを得ない状況になってきている。また、近年採用されている狭トラック幅化に対応すべく、サーボ技術が開発されているが、この技術は特にリニア系システムでは難しく、開発コストも莫大になる。

【0004】

上記の手法以外に、高密度化の手法として、線記録密度を上げる手法があるが、短波長記録化に伴う C/N（キャリア出力／ノイズ比）の低下が著しく、この手法の採用は見合わせられていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、高密度化の手法として、最近、高感度のMRヘッドを再生ヘッドとして採用するシステムが増えている。この場合、磁気記録媒体に対して、媒体ノイズの低減と磁性層の極薄層化が要求されている。この媒体ノイズを下げる手法として、微粒でかつ均一な分布の磁性体を使用し、調液の際に磁性体を均一に分散させることが考えられる。

【0006】

しかしながら、従来の調液法では磁性体と結合剤との初期接触が混練機等によって実施される。この際、凝集した磁性体粉末と高濃度の結合剤溶液とを高い剪断力をかけながら混合するため、微粒子の磁性体を使用した場合は、磁性体の濡れ性が低下して、磁性体の分散性が低下したり、混練で形成された磁性体の凝集が分散後においても解砕できなかつたりする問題が発生した。また、磁性体の凝集はノイズ源になるばかりか、極薄の磁性層塗布におけるスジ等の欠陥起因にもなるという問題があった。

【0007】

本発明は、上記従来の課題を解決し、低ノイズの高密度塗布型磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明は、非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法において、前記磁性塗料は、前記強磁性粉末と溶剤とからなる液Aと、前記結合剤の溶液Bとを含み、前記液Aと前記溶液Bとを薄層旋回型高速攪拌装置により混合し、その後分散処理がなされることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法を提供する。

【0009】

本発明によれば、強磁性粉末と溶剤とからなる液Aと、結合剤の溶液Bとを薄層旋回型高速攪拌装置により混合できるので、強磁性粉末の凝集粒子の解砕ができるとともに、強磁性粉末の凝集が防げ、結合剤の吸着が均一となる強磁性粉末

の液が得られる。これにより、低ノイズの高密度塗布型磁気記録媒体に好適な磁性塗料が得られる。

【0010】

すなわち、磁性体の微粒子化に伴い、磁性体の表面積は増大する。そのため、強磁性粉末はより原料作製時に凝集した形態をとりやすくなっている。この磁性体の凝集は空気を内在した形をとっているが、磁性体の表面積が大きいため、結合剤溶液と初期接触した際に瞬時に脱泡することが難しく、磁性体表面の濡れが十分になされない状態になる。

【0011】

一般に圧密等の造粒により、粉体間の脱気を進め、溶液接触時の濡れ性を高める手法があるが、微粒子磁性体で圧密処理すると、その後の磁性塗料の分散処理でも解砕しづらい凝集を形成する問題がある。

【0012】

本発明の磁性塗料の調製法を使えば、薄層旋回型高速攪拌装置によって強磁性粉末の凝集解砕、及び、強磁性粉末と結合剤との均一混合の双方が同時に行えるため、二次凝集のサイズが小さく、かつ磁性体表面に結合剤が均一に吸着した状態を作ることができる。この結果、分散処理後に凝集ブツが少なく、磁氣的に磁性体同士が結合していない磁性塗料を作製することができる。

【0013】

なお、「薄層旋回型高速攪拌装置」とは、円筒状の攪拌槽内にこの攪拌槽の内径より僅かに小径の攪拌体を同心に設け、攪拌槽に少量の被処理液を供給して攪拌体を高速回転し、この被処理液を薄層円筒状に立ち上がらせながら攪拌する高速攪拌装置であって、攪拌槽の被処理液の排出口と供給口との間に、バッファタンクと液送ポンプと冷却器を直列にした循環通路を設け、かつ、この循環通路に被処理液の取り出し弁を設けたことを特徴とするものである。

【0014】

従来のタイプ的高速攪拌装置では、周速を20m/秒以上にするとキャビテーションが発生し、被処理液にそれ以上の剪断力を与えることができなかった。これに対し、この薄層旋回型高速攪拌装置によれば、遠心力によるキャビテーショ

ンを抑制して周速を 2 5 m / 秒以上にした条件での高速攪拌が可能となる。

【 0 0 1 5 】

このような攪拌装置は、特開 2 0 0 0 - 3 5 4 7 5 1 号公報、特開 2 0 0 0 - 4 4 9 3 2 号公報等で開示されており、また、「2 1 世紀の攪拌技術」（麻 彪 著、2 0 0 0 年 1 1 月 2 0 日、日本工業会発行）の書籍等で紹介されている。市販の装置としては、たとえば、特殊機化工工業社製、商品名：フィルミックスが挙げられる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、前記液 A と前記溶液 B とが混合される前に、前記液 A が超音波印加により分散処理されることが好ましい。このように、液 A と溶液 B とが混合される前に、予め液 A が分散処理されていれば、本発明の効果がより確実に発揮できるからである。

【 0 0 1 7 】

すなわち、薄層旋回型高速攪拌装置は、既述のように、高性能の攪拌機能を有しているが、強磁性粉末を分散させる機能は高くない。一方、液 A が超音波印加により分散処理された状態で溶液 B と混合されれば、この薄層旋回型高速攪拌装置による攪拌機能と相俟って、顕著な効果が得られる。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面に従って本発明に係る磁気記録媒体の製造方法に使用される磁性塗料の製造装置 1 0 の好ましい形態について詳説する。図 1 は、磁性塗料の製造装置 1 0 の全体構成図であり、図 2 は、このうち薄層旋回型高速攪拌系 1 6 に使用される薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 の概略断面図である。

【 0 0 1 9 】

磁性塗料の製造装置 1 0 は、上流より、液 A 用超音波分散装置 1 1、A 液供給系 1 2、B 液供給系 1 4、薄層旋回型高速攪拌系 1 6、サンドミル分散系 1 8、及び、磁性塗布液作製系 2 0 とより構成される。なお、A 液供給系 1 2 と B 液供給系 1 4 とは並行して設けられ、液 A と溶液 B とが薄層旋回型高速攪拌系 1 6 にそれぞれ供給されるように配管される。

【 0 0 2 0 】

液 A 用超音波分散装置 1 1 は、液 A と溶液 B とが混合される前に、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A を超音波印加により分散処理するための装置であり、バッチ式処理形態、フロー式処理形態のいずれの処理形態でもよい。すなわち、溶剤に浸漬させた強磁性粉末に超音波分散処理で発生するキャビティ（空洞）をより多く、より均一に当てられるように液濃度や超音波分散での周波数、照射面積、循環回数等を設定できるものであればよい。図示の液 A 用超音波分散装置 1 1 はバッチ式処理形態のものである。

【 0 0 2 1 】

液 A 用超音波分散装置 1 1 がバッチ式処理形態のものである場合、超音波の周波数は 1 5 ～ 1 0 0 0 K H z が好ましく採用できる。発生するキャビティの数の点では高周波が好ましく、発生するキャビティの破裂力の点からは低周波が好ましい。この点より、異なる周波数の超音波分散処理を併用することにより、より効果的に凝集した磁性体を解砕できる。

【 0 0 2 2 】

単一の周波数で超音波分散処理をする場合は、周波数 2 0 ～ 4 0 K H z で所定時間（消費電力）をかけることにより磁性体の解砕が可能である。周波数 2 0 K H z と 4 0 k H z とを比較した場合は、4 0 k H z の方が超音波の照射面積を広げられる余地が大きく、かつ、液中のキャビティの生成破裂数が多い点で好ましい。周波数 4 0 k H z のバッチ型超音波分散機としては、市販の各種超音波洗浄機等を使用できる。メーカー等は特に限定されない。

【 0 0 2 3 】

なお、超音波分散処理をバッチ式処理形態で行なう際に、超音波の照射面積より小さい径を有するガラス製、プラスチック製等の密閉容器に処理前の液 A を入れて、超音波照射部の上に配することが好ましい。又、超音波の照射面積より大きい径を有する容器に処理前の液 A を入れる場合は、スターラで攪拌をする形をとることがより好ましい。

【 0 0 2 4 】

液 A 用超音波分散装置 1 1 がフロー式処理形態のものである場合、フロー処理

用の市販の超音波分散機の周波数は20kHz前後が一般的である。したがって、液Aの循環回数を確保することにより液中のキャビティの生成破裂数を確保し、凝集した磁性体の解砕を促進することが好ましい。また、液A用超音波分散装置11を直列に複数個設ける構成も採用できる。又、磁性体の沈降対策として高流量で処理することが好ましい。

【0025】

この種の超音波分散機としては、たとえば、日本精機製作所製のフロー型超音波分散機、商品名：US-1200TCVPが使用できる。この装置の仕様は、周波数が20kHz、MAX振幅が30 μ m、定格出力が1200W、照射部とホルダとの間隔が3mm、等である。この超音波分散機は、超音波の照射ゾーンが直径50mmの円状であり、照射面積を大きく確保できる点でより好ましい。

【0026】

液Aを供給するA液供給系12と溶液Bを供給するB液供給系14とは、いずれも液槽と液供給手段等より構成される。すなわち、A液供給系12においては、液槽21と、液槽21内に先端が配されるスターラ22と、液槽21からの給液配管23と給液ポンプ24とより構成される。同様に、B液供給系14においては、液槽25と、液槽25内に先端が配されるスターラ26と、液槽25からの給液配管27と給液ポンプ28とより構成される。

【0027】

上記のA液供給系12とB液供給系14とに使用される各種構成部材は、公知の各種部材が使用できる。ただし、磁気記録媒体の磁性塗料という液の性質より、コンタミネーションを生じず、腐食が生じない材質のものを採用することが好ましい。

【0028】

図1に示される薄層旋回型高速攪拌系16においては、薄層旋回型高速攪拌装置40が設けられている。このような薄層旋回型高速攪拌装置40を設けることにより、強磁性粉末の凝集粒子を確実に解砕できるとともに、液A用超音波分散装置11で分散処理された強磁性粉末と結合剤との均一な混合が可能になる。

【0029】

この薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 は、既述のように公開公報、書籍等で紹介されている公知のものであるが、研磨剤の製造等に使用されている例はあるものの、本発明のように磁性塗料の製造に応用された例は皆無であった。本発明の発明者は、このような薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 と、これによって攪拌される一方の液である強磁性粉末と溶剤とからなる液 A を予め超音波で分散処理すること、とを組み合わせることにより、従来にない顕著な効果が得られることを見出した。

【 0 0 3 0 】

図 2 において、薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 は、円筒形の攪拌槽 4 4 と攪拌体 4 6 を備え、攪拌体 4 6 は、モータ 4 8 により駆動軸 5 0 を介して駆動される。攪拌槽 4 4 の底部の供給口 4 4 a、4 4 b には、給液配管 2 3、2 7 が接続され、攪拌槽 4 4 の上部には、リング板状の堰板 5 1 と上部室 5 2 が設けられ、上部室 5 2 に排出口 5 2 a が設けられている。

【 0 0 3 1 】

排出口 5 2 a と供給口 4 4 b との間には、被処理液の循環通路 5 4 が設けられており、この循環通路 5 4 には、バッファタンク 5 6、送液ポンプ 5 8、冷却器 6 0、三方弁形式の取出し弁 6 2 と切換え弁 6 4 が設けられており、下流側に設けた取出し弁 6 2 の先端がサンドミル分散系 1 8 の液槽 7 0 (図 1 参照) に配管されている。バッファタンク 5 6 の容積は、攪拌槽 4 4 内で薄層円筒状になる被処理液の量の数倍の大きさとされる。

【 0 0 3 2 】

冷却器 6 0 は、たとえば被処理液が通るコイル状の内管 6 0 a をケース 6 0 b 内に封入し、ケース 6 0 b 内に冷却媒体を流通させる形式のもので、この冷却媒体は、冷却設備 6 6 で冷却され、通路 6 6 a、6 6 b を通って循環する。冷却器 6 0 の構成は、被処理液の物性によって異ならせることができ、内管 6 0 a 側を冷却媒体通路とし、ケース 6 0 b を被処理液の通路としたものでもよく、その他異なった形式のものが使用できる。

【 0 0 3 3 】

攪拌槽 4 4 は、水冷室で囲まれており、図示しない水冷管を通る冷却水によっ

て冷却される。攪拌体 4 6 は、多数の小孔を穿設した円筒部とアームとボスを有し、ボスによって駆動軸 5 0 に連結される。既述のように、攪拌室 4 4 の上部には堰板 5 1 と上部室 5 2 が取付けられ、また、排出口 5 2 a が連結されている。上部室 5 2 にも水冷室が設けられ、図示しない水冷管により冷却水が流通する。攪拌槽 4 4 の大きさは任意に設定できるが、多品種少量生産用としては、たとえば攪拌槽 4 4 の内径を 8 0 m m、攪拌体 4 6 の外径を 7 6 m m としたものが使用できる。なお、攪拌体 4 6 としては、前記のものに限らず多数のワイヤを放射状に設けたワイヤ型、外周面に凹凸を設けたギヤ型等、任意の形式のものが使用できる。

【 0 0 3 4 】

この薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 において、給液配管 2 3、2 7 から被処理液（液 A、溶液 B）を供給しながら攪拌体 4 6 を周速 4 0 ～ 5 0 m / 秒又はそれ以上の高速で駆動すると、被処理液は、攪拌体 4 6 から回転力を受けて回転し、遠心力で攪拌槽 4 4 の内面に圧接されて立上るとともに、攪拌体 4 6 の円筒部の内周側から外周側へ攪拌体 4 6 の小孔を通して流れ、被処理液の内周面の位置は堰板 5 1 の内周面で規制されて液全体が薄層円筒状になる。被処理液は、この運動によって攪拌槽 4 4 の内周面及び攪拌体 4 6 の内外周面と摩擦し、攪拌体 4 6 の小孔の内面とも摩擦し、これによって攪拌力を受けながら摩擦熱を発生し、1 0 秒程度で水の沸点近くまで昇温する。

【 0 0 3 5 】

この攪拌槽 4 4 内において、被処理液の供給を続けると、昇温した部分は堰板 5 1 を越えて上部室 5 2 に入り、慣性でその内面に沿って回転を続けて円筒状になり、排出口 5 2 a から排出される。排出された被処理液は、循環路 5 4 に入り、バッファタンク 5 6 内に一旦蓄積されて冷却（放冷）される。被処理液がバッファタンク 5 6 内にほぼ満たされると、液送を停止して被処理液の供給を止め、切換え弁 6 4 を循環路 5 4 側に切換えて送液ポンプ 5 8 を作動させる。これにより、バッファタンク 5 6 内の被処理液は、冷却器 6 0 に送られ、ここで強制冷却されてたとえば 1 0 ° C の温度になり、更に給液配管 2 7 を通り、攪拌槽 4 4 に戻って再び攪拌作用を受ける。

【0036】

すなわち、被処理液は、短時間の高速攪拌と、これより長い時間の冷却を繰返して受ける。したがって、所望の粒子径のものを得るには、上記の累計時間を実験により求めておけばよく、この累計時間に達するまで被処理液を循環路54を経て循環させればよい。

【0037】

以上に記載したような薄層旋回型高速攪拌装置40としては、たとえば、既述の特殊機化工工業社製、商品名：フィルミックス、型番：80-50が使用できる。この装置の仕様は、攪拌槽44の内径が80mm、攪拌槽44の容積が370ml、攪拌体46の外形が76mm、等であり、攪拌体46は、径5mmの多数の小孔を穿設した円筒部を有するものである。

【0038】

薄層旋回型高速攪拌装置40の攪拌体46としては、上記のように、多数の小孔を穿設した円筒部を有するものが好ましく、円筒部の全面積に対して多数の小孔の総面積（すなわち、開口率）は30%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。これらの多数の小孔の形状は、円形に限らず、正方形、長方形、菱形等でもよい。また、これらの多数の小孔の配置は、均一に分布させることが好ましい。

【0039】

図1において、薄層旋回型高速攪拌系16の下流の配されるサンドミル分散系18は、液槽70と、液槽70内に先端が配されるスターラ72と、液槽70からの給液配管74と給液ポンプ76と、サンドミル分散機78と、サンドミル分散機78から液槽70への戻り配管80とより構成される。

【0040】

このサンドミル分散系18において、薄層旋回型高速攪拌系16より流入した液は、サンドミル分散機78により繰返し循環されるとともに、その一部が下流の磁性塗布液作製系20に供給されるような構成となっている。

【0041】

このサンドミル分散系18は、液Aと溶液Bとの混合液の強磁性粉末を更に分

散させることを目的とするもので、これに使用される各種構成部材は、公知の各種部材が使用できる。ただし、磁気記録媒体の磁性塗料という液の性質より、コンタミネーションを生じず、腐食が生じない材質のものを採用することが好ましい。

【0042】

サンドミル分散系18の下流の配される磁性塗布液作製系20は、液槽82と、液槽82内に先端が配されるスターラ84と、液槽82からの給液配管86と、フィルタ88と、フィルタ88からの配管90とより構成される。また、液槽82では、潤滑剤及び溶剤よりなるC液と、添加剤溶液（カーボンプラックと研磨剤よりなる）であるD液が新たに加えられるようになっている。

【0043】

この磁性塗布液作製系20において、磁性塗料は最終的に調合され、フィルタ88を経ることにより、異物が除去され、磁性塗料として塗布工程に供給されることとなる。

【0044】

以下、磁性塗料の製造装置10を使用した磁性塗料の製造について説明する。本発明に使用される強磁性粉末としては、各種の材料が使用できるが、強磁性粉末が六方晶フェライトである場合は、板径が、好ましくは10～50nm、より好ましくは10～35nmで、板比が2以上のものが、強磁性粉末が強磁性金属粉末である場合は、長軸長が、好ましくは10～100nm、より好ましくは10～60nmで、軸比が2以上のものを使用できる。この強磁性粉末のパーティクルサイズとしては、平均一次粒子体積が10000nm³以下のものが、好ましく使用できる。

【0045】

液Aにおいて、強磁性粉末を浸漬する溶剤は、シクロヘキサノンを含む溶液が好ましい。シクロヘキサノンの含有率は全溶剤量の30～100重量%であることが好ましい。シクロヘキサノン以外の溶液としては、メチルエチルケトン、トルエン、酢酸ブチル等を使用することが好ましい。

【0046】

液Aの液濃度は、5～80重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、25～50重量%が更に好ましい。液濃度の上限は浸透しやすさから規定され、液濃度の下限は超音波分散の効率により規定される。

【0047】

液A用超音波分散装置11により超音波分散処理がなされた液Aは、A液供給系12の液槽21に入れられ、スターラ22で攪拌される。

【0048】

B液供給系14において、結合剤の溶液Bの濃度は、液粘度がビスメトロンで10Pa・s(100P)以下とするのが好ましく、1Pa・s(10P)以下とするのがより好ましく、0.1Pa・s(1P)以下とするのが最も好ましい。

【0049】

液Aと溶液Bとを混合する際の、溶液Bの磁性体に対する結合剤比率は100重量部に対して0.5～30重量部とするのが好ましく、2～15重量部とするのがより好ましい。また、膜強度確保の点、分散性確保の点等より、必要な結合剤は分散進度に伴い途中で添加していくことが、分散効率を高めることができるので好ましい。

【0050】

次に、薄層旋回型高速攪拌装置40の作用について説明する。薄層旋回型高速攪拌装置40における被処理液(液A、溶液B)の処理はバッチ処理とすることができる。

【0051】

この場合、たとえば、液A、溶液Bとの混合液を250mlとし、高速で攪拌する。攪拌の開始から約10秒で周速が50m/秒に至る。その状態を2秒間保持させた後に回転を停止させる。周速が50m/秒の場合には、回転停止まで約10秒を要する。その後、冷却器60内に水温約7°Cの冷却水を35リットル/分の流量で流すとともに、混合液を周速5m/秒で30秒間低速攪拌して冷却する。以上の処理を5回繰り返すことにより、高速攪拌(周速50m/秒)の累計時間が10秒となる。

【0052】

薄層旋回型高速攪拌装置40において、被処理液（液A、溶液B）は遠心力により攪拌槽44の内壁に押し付けられ、約12～18mmの厚さの薄層を形成する。この薄層は、攪拌槽44の内壁に接した際に、上下の旋回流によって循環流となる。

【0053】

一方、攪拌体46は、上記薄層の中を横切るように設計されており、処理中の被処理液の旋回流は、攪拌体46の多数の小孔を通過することにより、何度も攪拌槽44の内壁に衝突を繰り返す。この衝突により、凝集した粒子が解砕され、クラスターサイズが低下する。また、被処理液の旋回流によって攪拌槽44の内壁面で転がることにより、解砕された粒子が転動、造粒される。

【0054】

以上のメカニズムによって、強磁性粉末の粒子と結合剤とを含む混合液において、解砕された粒子と造粒された粒子との二種類の粒子が、凝集解砕と造粒とを繰り返しながら均一に混合される。

【0055】

以上の薄層旋回型高速攪拌装置40のメカニズムより、短時間で高速攪拌（たとえば、周速50m/秒）状態に増速することが、遠心力が大きい状態で粒子を攪拌槽44の内壁に衝突させ、解砕力を高められるので好ましい。また、一定の高速攪拌（たとえば、周速50m/秒）状態になった後の保持時間を短くすることが、転動、造粒を抑制でき、また、液温上昇による溶剤の蒸発を抑制できるので好ましい。この保持時間は、0～30秒が好ましく、0～10秒がより好ましい。

【0056】

すなわち、上記の保持時間を短くして（たとえば、既述のように2秒）、断続的に繰り返し処理することにより、粒子を攪拌槽44の内壁に衝突させる衝突力を高められ、衝突回数を増やせるので好ましい。

【0057】

これに反し、上記の保持時間を長くした場合、液温が上昇したり、転動、造粒

時の溶剤内包により、液粘度が上昇して流動性が低下する。液の流動性が低下すると、粒子の解砕能力が低下するという問題を生じる。なお、液温の上昇は、被処理液が攪拌槽44の内壁でズレたり、攪拌体46によって剪断力を受けたりすることにより発熱するためと考えられる。

【0058】

高速攪拌（たとえば、周速50m/秒）状態では、液温が溶剤の沸点を超えない限りにおいて、被処理液の液温を高い状態で維持することが、被処理液の流動性を確保できるので好ましい。すなわち、このようにするには、冷却器60内に冷却水を流さないようにする。

【0059】

一方、高速攪拌状態の後は、冷却器60内に冷却水を流して被処理液を冷却するとともに、低速（たとえば、周速5m/秒）で攪拌することにより、粒子の分散性を高めることができる。

【0060】

薄層旋回型高速攪拌装置40における攪拌において、既述のように、攪拌により液温が上昇するが、高速攪拌（たとえば、周速50m/秒）状態での液温を T_k とした場合に、溶液Bの結合剤の T_g が以下の式1の関係になるように、液温 T_k を設定することにより、高速攪拌時における強磁性粉末粒子と結合剤との吸着性を高めることができる。

【0061】

【数1】

$$T_g - 50^{\circ}\text{C} < T_k < T_g + 30^{\circ}\text{C} \quad (\text{式1})$$

また、このような関係とすることにより、攪拌開始直後における、凝集粒子の解砕が進んでいない状態での強磁性粉末粒子と結合剤との吸着を抑制することができる。

【0062】

本発明に非磁性粉末粒子をも使用する場合、この非磁性粉末粒子は被処理液の溶媒と比重差があることが好ましい。具体的には、被処理液の溶媒の比重を h_y 、非磁性粉末粒子の比重を h_f とした場合、 h_f が h_y より大きくかつ、以下の

式2の関係になることが好ましい。

【0063】

【数2】

$$h_f - h_y \geq 0.5 \text{ g/ml}$$

このように、非磁性粉末粒子の比重 h_f と被処理液の溶媒の比重 h_y との差を大きくするほど、遠心力による非磁性粉末粒子の攪拌槽44の内壁への衝突力が大きくなる。

【0064】

磁性塗料の製造装置10によって得られた磁性塗料による磁気記録媒体の製造は、公知の各種製法が採用できる。たとえば、磁性塗料の塗布手段としては、アプリケーション系では、ローラ塗布方法、ディップ塗布方法、ファウンテン塗布方法等が、計量系では、エアナイフ塗布方法、ブレード塗布方法、バー塗布方法等が採用できる。また、アプリケーション系と計量系とを同一の部分で担当するものとして、エクストルージョン塗布方法、スライドビード塗布方法、カーテン塗布方法等が採用できる。

【0065】

製造される磁気記録媒体の磁性層の厚さは、乾膜で $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、磁性層と非磁性支持体との間に非磁性粉末と結合剤を主体とした非磁性層を設けた層構成とするのが好ましい。特に、磁性層を薄層とする構成では、凝集した磁性体の解砕による塗布スジの低減が可能になるので、短波長領域でのC/N低下を抑制して媒体性能を向上させるだけでなく、生産性を向上できるというメリットもある。

【0066】

以上、本発明に係る磁気記録媒体の製造方法の実施形態の例について説明したが、本発明は上記実施形態の例に限定されるものではなく、各種の態様が採り得る。

【0067】

たとえば、本実施形態の例では、液A用超音波分散装置11としてバッチ式処理形態のものが採用されているが、フロー型の超音波分散機等を採用する形態で

もよい。

【 0 0 6 8 】

また、サンドミル分散系 1 8 において、サンドミル分散機 7 8 が採用されているが、これに代えて他の方式の分散手段を各種採用できる。他の方式の分散手段としては、ディゾルバー型攪拌機、ホモミクサー攪拌機、フロー型の超音波分散機等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

【実施例】

次に、本発明の実施例を、比較例と対比して説明する。なお、以下の各例において、「部」の表示は「重量部」を意味する。

【 0 0 7 0 】

以下の各例は、磁性層と非磁性支持体との間に非磁性粉末と結合剤を主体とした非磁性中間層を設けた層構成を採用した。

【 0 0 7 1 】

そして、本発明の実施例である例 1 は、図 1 に示される構成の磁性塗料の製造装置 1 0 の液 A 用超音波分散装置 1 1 で強磁性粉末と溶剤とからなる液 A に超音波を印加して分散処理し、その後、結合剤の溶液 B と混合し薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 により攪拌し、その後分散処理がなされた磁性塗料を使用した例である。

【 0 0 7 2 】

これに対し、比較例である例 2 は、強磁性粉末として板径 2 6 n m、板比 3 のバリウムフェラトを使用して、磁性液の調液に際してオープンニーダーにより強磁性粉末と結合剤溶液を接触させ、混練して液を作製した上で、分散処理がなされた磁性塗料を使用した例である。

【 0 0 7 3 】

比較例である例 3 は、例 1（実施例）と異なり、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A に対する超音波による分散処理及び薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 による攪拌をすることはせず、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A と、結合剤の溶液 B とをディゾルバー型攪拌機により攪拌混合するとともに、サンドミル分散機で処理がな

された磁性塗料を使用した例である。

【0074】

以下、例1～例3の各構成について、共通する部分は一括して、それぞれ異なる部分は個別に説明する。

【0075】

(1) 非磁性中間層の構成 (例1～例3で共通)

非磁性粉体 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 80部

平均長軸長 $0.1\ \mu\text{m}$

BET法による比表面積 $48\ \text{m}^2/\text{g}$

pH8、 Fe_2O_3 含有量 90パーセント以上

DBP吸油量 $27\sim38\ \text{ml}/100\ \text{g}$

表面処理剤 Al_2O_3

カーボンブラック 20部

平均一次粒子径 $16\ \mu\text{m}$

DBP吸油量 $80\ \text{ml}/100\ \text{g}$

pH 8.0

BET法による比表面積 $250\ \text{m}^2/\text{g}$

揮発分 1.5%

塩化ビニル共重合体 8部

日本ゼオン社製MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 4部

ネオペンチルグリコール/カプロラクトンポリオール/MDI

= 0.9/2.6/1

SO_3Na 基 $1\times10^{-4}\ \text{eq/g}$ 含有 Tg 65°C

フェニルホスホン酸 3部

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 150部

シクロヘキサノン 100部

上記の非磁性中間層の塗料は、ステアリン酸とブチルステアレートを除く各成分をオープンニーダで混練したのち、横型循環タイプのピン型サンドミル分散機（2 Lタイプ）に小径ジルコニアビーズ（径0.5 mm）をビーズ充填率80%で詰めて、ピン先端周速が12 m/秒で、流量0.5 kg/分で分散滞留時間が60分になるよう分散処理した。

【0076】

分散した液にポリイソシアネートを3部加え、更にステアリン酸とブチルステアートを1部ずつ添加し、メチルエチルケトンとシクロヘキサノンで溶解した液（メチルエチルケトン：シクロヘキサノン＝36部：24部）を添加攪拌して、固形分濃度28%、溶剤比率がメチルエチルケトン：シクロヘキサノン＝6：4である非磁性塗布液を作製した。この非磁性塗布液は1 μ mの平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し調整した。

【0077】

（2）磁性層の構成（磁性液と添加剤溶液とを示す。他は省略する）

a) 添加剤ペースト液（添加剤溶液）（例1～例3で共通）

α -アルミナ（粒子サイズ0.18 μ m）	4.5部
カーボンブラック（粒子サイズ0.10 μ m）	0.5部
MR110	0.45部
シクロヘキサノン	9.2部

添加剤ペースト液は、カーボンブラック：アルミナ：MR110：シクロヘキサノン＝5：45：4.5：50.5の比率とし、このペースト液を磁性液とは別にフロー型の超音波分散機（1200W、周波数20 KHz、照射部面の直径50 mm、照射部とホルダーとの間隔3 mm、振幅30 μ m）を用いて流量300 g/分で2パス処理した。

【0078】

b) 磁性液（例1～例3の間で相違する）

[例1]

強磁性粉末	100部
板径26 nm、板比3、平均一次粒子体積3805 nm ³	

S BET $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、pH 7.9

H c $1.87856 \text{ A} / \text{m}$ (2360 Oe)

σ s $49 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$

真比重 $5.1 \text{ g} / \text{ml}$ 、見かけ比重 $0.7 \text{ g} / \text{ml}$

MR110 10部

メチルエチルケトン 20部

シクロヘキサノン 170部

実施例の磁性塗布液作製は、液Aとして、強磁性粉末：シクロヘキサノン＝100部：150部の比率になるように配合して行なった。前攪拌として、内径50mmの円筒状容器（底面はフラット、厚さ2mm、素材はガラス、高さ100mm、蓋付き）に液A（混合液）を100g入れ、BRANSON社製の超音波洗浄機、型番：BRANSONIC220（仕様：125W、照射面の直径50mmで発振部が2箇所、周波数40KHz）に水を張りながら、上記混合液を入れた円筒状容器を配して処理した。

【0079】

超音波洗浄機の発振部の真上に円筒状容器を配し、溶剤浸漬後（混合後）1分以内に超音波処理を実施した。超音波処理時間は30分とした。

【0080】

別途、溶液Bとして、ディゾルバー型攪拌機により作製した、MR110：シクロヘキサノン：メチルエチルケトン＝10：20：20（液固形分濃度20%）の結合剤溶液を準備しておいた。

【0081】

液Aと溶液Bとの混合、攪拌は、薄層旋回型高速攪拌装置40として、既述の特殊機化工工業社製、商品名：フィルミックス、型番：80-50を使用し、バッチ処理により実施した。

【0082】

液A、溶液Bとの混合液を250mlとし、高速で攪拌開始した。攪拌の開始から約10秒で周速が50m/秒に至った。その状態を2秒間保持させた後に回転を停止させた。周速が50m/秒の場合には、回転停止まで約10秒を要した

。その後、冷却器 6 0 内に水温約 7 ° C の冷却水を 3 5 リットル／分の流量で流すとともに、混合液を周速 5 m／秒で 3 0 秒間低速攪拌して冷却した。以上の処理を 5 回繰り返すことにより、高速攪拌（周速 5 0 m／秒）の累計時間が 1 0 秒となるようにした。

【 0 0 8 3 】

その後、サンドミル分散系 1 8 において、この混合液を構型循環タイプ（2 L タイプ）のピン型サンドミル分散機 7 8 で処理した。処理条件は、小径ジルコニアビーズ（径 0 . 5 m m ）をビーズ充填率 8 0 % で詰めて、ピン先端周速が 1 0 m／秒で、流量 0 . 5 k g／分で分散滞留時間が 3 0 分になるようにして分散処理した。

【 0 0 8 4 】

〔例 2〕

比較例として、強磁性粉末として板径 2 6 n m、板比 3 のバリウムフェライトを使用して、磁性液の調液に際してオープンニーダーにより強磁性粉末と結合剤溶液を接触させ、混練して液を作製した上で、分散処理を行なった。強磁性粉末の調合比率は例 1 と同様である。

【 0 0 8 5 】

より詳細には、強磁性粉末、結合剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンオープンニーダーで混練したのち、横型循環タイプのピン型サンドミル分散機（2 L タイプ）に小径ジルコニアビーズ（径 0 . 5 m m ）をビーズ充填率 8 0 % で詰めて、ピン先端周速が 1 0 m／秒で、流量 0 . 5 k g／分で分散滞留時間が 3 0 分になるようにして分散処理した。

【 0 0 8 6 】

〔例 3〕

比較例として、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A と、結合剤の溶液 B とをディゾルバー型攪拌機により周速 1 8 m／秒で攪拌混合するとともに、サンドミル分散機で処理した。すなわち、ディゾルバー型攪拌機と横型循環タイプのピン型サンドミル分散機とを配管で連結し、流量 5 k g／分で循環させ、3 0 分処理を行なった。強磁性粉末の調合比率は例 1 と同様である。

【0087】

次に、図1に示される磁性塗布液作製系20において、上記例1～例3の磁性液と既述の添加剤ペースト液とを混合して磁性塗料を作成する工程について説明する。

【0088】

磁性塗布液作製系20の液槽82に磁性塗布液と添加剤ペースト液を入れ、スターラ84により混合、攪拌し、更にステアリン酸0.5部とブチルステアレート1.5部をメチルエチルケトン50部とシクロヘキサノン30部で溶解した液を添加、攪拌して磁性塗布（磁性塗料）を作製した。磁性塗布液は1 μ mの平均孔径を有するフィルター88を用いて濾過し調整した。

【0089】

磁気記録媒体としての磁気テープは、以下の工程で製造した。非磁性の支持体として、厚さ5.2 μ mでAFMの粗さスペクトルで波長4.3 μ mの粗さ成分強度が0.03nm²のポリエステルナフタレートを使用した。

【0090】

非磁性層塗布液の乾燥後の厚さが1.5 μ mになるように、更にその直後に、その上に磁性層の乾燥後の厚さが0.1 μ mになるように、この支持体上に同時重層塗布を行なった。非磁性層と磁性層の両層がまだ湿潤状態にあるうちに3000Gの磁力をもつコバルト磁石と1500Gの磁力をもつソレノイドにより配向させて乾燥させた後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダー装置で、温度85°C、線圧力350kg/cm、速度50m/分の条件で処理を行い、6.35mmの幅にスリット処理して磁気テープを製造した。

【0091】

この例1～例3の磁気テープの評価を以下の2項目において実施した。すなわち、ブツの数とクラスターサイズである。

【0092】

ブツの数は、所定面積あたりの斑点状凝集ブツの数を光学顕微鏡によりカウントして評価した。500倍の視野で8視野分の数を合計してブツ数とした。なお、500倍の視野で8視野分の面積は0.1768mm²に該当する。

【 0 0 9 3 】

例 1（本発明の実施例）では、ブツ数は 0 個であった。これに対し比較例である例 2、例 3 では、ブツ数はそれぞれ 1 4 0 個、1 個であった。

【 0 0 9 4 】

クラスターサイズは、MFM（磁気力顕微鏡）により測定した。例 1（本発明の実施例）では、クラスターサイズは 7200nm^2 であった。これに対し比較例である例 2、例 3 では、クラスターサイズはそれぞれ 29000nm^2 、 10000nm^2 であった。

【 0 0 9 5 】

以上、本発明の実施例と比較例とを比較した場合、例 1（本発明の実施例）は例 2（比較例）に比べて、磁性層表面を光学顕微鏡で観察した際の斑点状の凝集ブツの個数が少なく、また、MFM による磁化クラスターサイズも小さいことが解り、本発明の効果が確認できる。

【 0 0 9 6 】

例 3（比較例）は、例 2（比較例）に比べてブツの個数が少なく、また、MFM による磁化クラスターサイズも小さいことが解るが、本発明の実施例と比べると明らかに劣ることが解る。

【 0 0 9 7 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A と、結合剤の溶液 B とを薄層旋回型高速攪拌装置により混合できるので、強磁性粉末の凝集粒子の解砕ができるとともに、強磁性粉末の凝集が防げ、結合剤の吸着が均一となる強磁性粉末の液が得られる。これにより、低ノイズの高密度塗布型磁気記録媒体に好適な磁性塗料が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施形態に使用される磁性塗料の製造装置の全体構成図

【図 2】

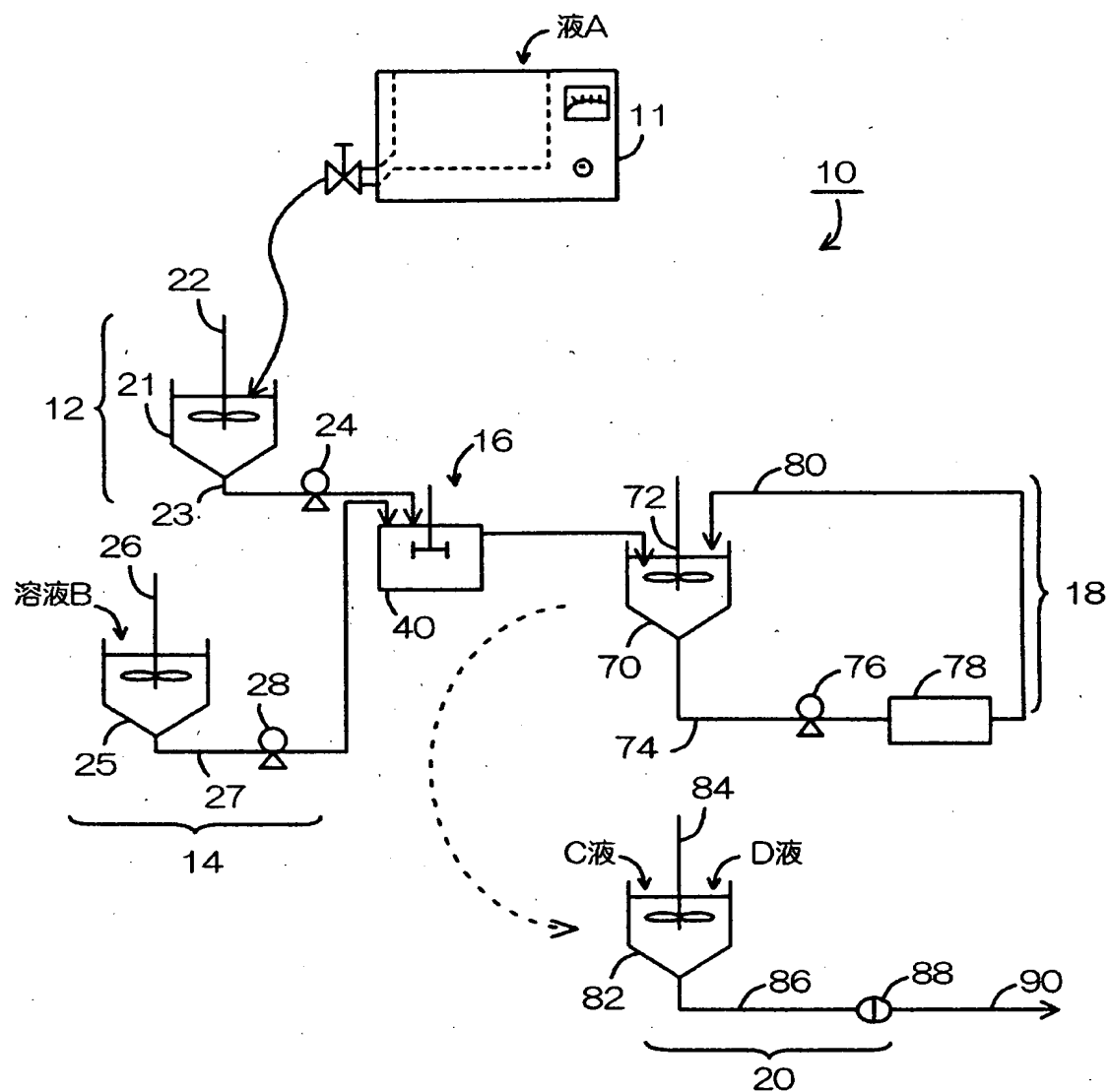
薄層旋回型高速攪拌系に使用される薄層旋回型高速攪拌装置の概略断面図

【符号の説明】

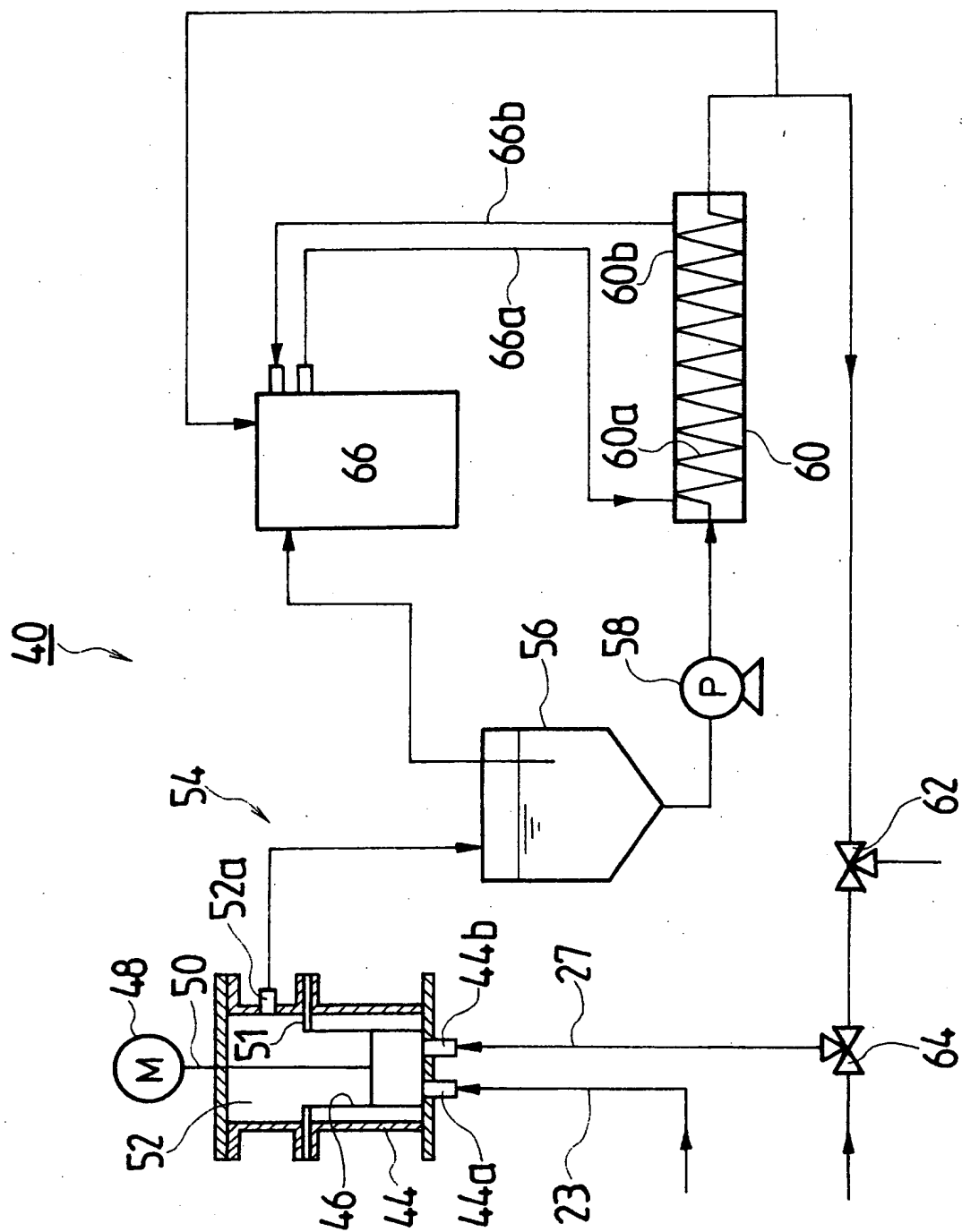
1 0 …磁性塗料の製造装置、 1 1 …液 A 用超音波分散装置、 1 2 … A 液供給系、
1 4 … B 液供給系、 1 6 …薄層旋回型高速攪拌系、 1 8 …サンドミル分散系、
2 0 …磁性塗布液作製系、 4 0 …薄層旋回型高速攪拌装置

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低ノイズの高密度塗布型磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性の支持体上に強磁性粉末と結合剤とを含む磁性塗料が塗設されてなる磁気記録媒体の製造方法。磁性塗料は、強磁性粉末と溶剤とからなる液 A と、結合剤の溶液 B とを含み、液 A と溶液 B とを薄層旋回型高速攪拌装置 4 0 により混合し、その後に分散処理がなされる。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社